

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58160344 A**

(43) Date of publication of application: **22.09.1983**

(51) Int. Cl **C08L 67/02**
// B29D 23/03
(C08L 67/02, C08L 77/00)

(21) Application number: **57043429**
(22) Date of filing: **17.03.1982**

(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**
(72) Inventor: **AKASHI TATSU**

**(54) HOLLOW POLYESTER MOLDING HAVING
EXCELLENT GAS BARRIER PROPERTIES**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a hollow polyester molding having excellent gas barrier properties, by mixing a thermoplastic polyester resin with an m-xylylene group-contg. polyamide resin.

CONSTITUTION: A hollow molded article consists of a thermoplastic polyester resin, whose main re-

peating unit is ethylene terephthalate, and contains 1W 100pts.wt. m-xylylene group-contg. polyamide resin such as poly-m-xylyleneadipamide homopolymer or an m-xylylene/p-xylylene adipamide copolymer per 100pts.wt. polyester resin. By incorporating the polyamide resin, the hollow molded article having remarkably improved oxygen gas barrier properties can be obrg. without deteriorating innerent mechanical properties of the thermoplastic polyester resin.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平4-54702

⑨ Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 平成4年(1992)9月1日
C 08 L 67/02	L P G	8933-4 J	
B 29 C 49/00		2126-4 F	
C 08 L 77/06	L Q V	9053-4 J	
// B 29 K 67:00			
77:00			
B 29 L 22:00			

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体

⑯ 特 願 昭57-43429

⑰ 公 開 昭58-160344

⑱ 出 願 昭57(1982)3月17日

⑲ 昭58(1983)9月22日

⑳ 発 明 者 明 石 達 滋賀県大津市堅田2丁目1番A-103

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

㉒ 審 査 官 石 井 あ き 子

㉓ 参 考 文 献 特開 昭51-124162 (JP, A) 特開 昭48-80651 (JP, A)

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル樹脂からなる中空成形体であつて、該ポリエステル樹脂100重量部当り、アミン成分としてメタキシリレンジアミン70～100モル%、パラキシリレンジアミン30～0モル%、酸成分として炭素数6～10の脂肪族ジカルボン酸を反応させて得られるアミド繰返し単位を少なくとも全アミド繰返し単位に対し70モル%以上含有するポリアミド樹脂1～100重量部を含有してなることを特徴とするガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体。

2 中空成形体が胴部肉薄部分において少なくとも一方向に配向していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガスバリアー性の優れたポリエステル中空成形体。

㉕ 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性に優れたポリエステル中空成形体に関する。さらに詳しくは熱可塑性ポリエステル樹脂とメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂との混合からなるガスバリアー性に優れた中空成形体に関するものである。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フイ

ルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年ブロー成形技術ことに二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる二軸配向した容器とて、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガスバリアー性を要求する食品の容器としてはその酸素に対するガスバリアー性の不足から不適当であつた。

本発明者は、熱可塑性ポリエステル樹脂がもつ優れた力学的性質を何ら損なわず、また実用的透明性を損なわず、酸素に対する遮断性を向上するべく鋭意研究を重ね、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の添加により問題点の解決を見出し、本発明に至つた。すなわち、本発明はエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる中空成形体であつて、該ポリエステル樹脂100重量部当り、アミン成分としてメタキシリレンジアミン70～100モル%、パラキシリレンジアミン30～0モル%酸成分として炭素数6～10の脂肪族ジカルボン酸を反応させて得られるアミド繰返し単位を全アミド繰返し単位に対し70モル%以上含有するポリアミド樹脂1～100重量部を含有してなることを特徴とするガ

(2)

特公 平 4-54702

3

4

スバリアー性の優れたポリエステル中空成形体である。

本発明でいうエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4, 4'-ジカルボン酸、ナフタレン1, 4-または2, 6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン1, 10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンまたはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂が例示される。また2種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンテレフタレートが上記範囲となるブレンドでもよい。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.55以上の値であり、更に好ましくは0.65~1.4である。固有粘度が0.55未満では、容器の前駆成形体であるバリソンを透明な非晶質状態で得ることが困難であるほか得られる容器の機械的強度も不十分である。

また、本発明に使用されるポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミンでパラキシリレンジアミンを30%以下含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6~10個の α , ω -脂肪酸ジカルボン酸(アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバチン酸のうちの少なくとも1種)とから生成されたアミド繰返し単位を全アミド繰返し単位に対し、少なくとも70モル%含有した重合体である。

これらの重合体の例としてはポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリ

レンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラビス(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、 ϵ -カプロラクタムのようなラクタム、 γ -アミノヘブタン酸のような ω -アミノカルボン酸、パラアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して30%以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪酸ジカルボン酸とから生成されたアミド繰返し単位は分子鎖中において少なくとも70モル%以上である。

本発明で言う特定のポリアミド樹脂ポリアミド樹脂(以下SM樹脂と略記)自体本来は非晶状態では脆いため、相対粘度が通常1.5以上であることが必要であり、好ましくは2.0~4.0である。

従来ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物はそれ自体が結晶性樹脂であるため、熱可塑性ポリエステル樹脂に添加すると延伸ブロー成形性が損われるほか、得られた中空成形体はパール状に失透し実用上透明容器としての機能を有しないし、期待したガスバリアー性も得ることが困難である。

また、スチレン-アクリロニトリル共重合体を添加した場合は、そのガラス転移温度(T_g)が高いためポリエステル樹脂に適した延伸温度下では充分延ばされないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容器が変形するという欠点も有している。

これらの樹脂に対しSM樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが比較的 T_g が高いため、溶融状態からの急冷処理により非晶化されやすく、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部当り、SM樹脂100重量部以内、好ましくは60重量部以内の添加では実用性を損なわない透明性を与えると共にその T_g が熱可塑性ポリエステル樹脂の T_g とほぼ等しいことから延伸による配向結晶化が充分に誘起され、前記高ガスバリアー性樹脂と異なつて熱可塑

(3)

特公 平 4-54702

5

6

性ポリエステル樹脂のもつ優れた力学的性質を何ら損なわず、かつ酸素ガス遮断性を著しく向上させた中空成形体となる。SM樹脂の特に好ましい配合量は、実用性を損なわない範囲の透明性で、できるだけ高いガスバリアー性を発揮させようとする点からは、ポリエステル樹脂100重量部当り5重量部を超え、60重量部以下であり、高い透明性を有し、ガスバリアー性をも発揮させようとする点からは、ポリエステル樹脂100重量部当り1～5重量部である。

本発明のガスバリアー性中空成形体を得る方法としては所望濃度の熱可塑性ポリエステル樹脂とSM樹脂をドライブレンドし、直接中空体成形機で成形する方法や、所望濃度の熱可塑性ポリエステル樹脂とSM樹脂を押出機中で熔融混練して混合組成物ペレットを作り該ペレットを中空成形機で成形する方法等が例示される。

また熱可塑性ポリエステル樹脂とSM樹脂の磨状成形物を粉碎機で中空成形器に供給可能な状態に粉碎し、中空成形機で成形する方法も可能である。

中空成形機による成形に関しては、従来のポリエステル樹脂の中空成形と何ぞ変ることなく行なうことができる。例えば一般にダイレクトブローと呼ばれる押出吹込成形やインジェクションブローと呼ばれる成形で、バリソンを射出成形後充分に冷却しないうちに圧縮気体により吹込成形する方法や、さらに二軸延伸ブロー成形と呼ばれる成形体で射出成形または押出成形により有底開口のバリソンを作製後、延伸ブロー装置でバリソンを延伸適温、例えば70～150℃に調温し延伸ロッドによる軸方向の延伸と圧縮気体による周方向の延伸を同時または逐次に行つて吹込成形する方法等が使用できる。

延伸により胴部肉薄部分は少くとも一方向に配向された中空成形体が得られる。

延伸倍率としては面積倍率（軸方向の延伸倍率×周方向の延伸倍率）で2倍以上が好ましく、更には3～15倍が特に好ましい。最終製品胴部の肉厚は通常0.1mm以上、好ましくは0.15mm以上、特に好ましくは0.2～1mmである。

また、上記混合樹脂から未延伸状のシートを押出成形した後、深絞りにより成形した中空成形体や、混合樹脂から押出または射出成形によつて成

形されたパイプを場合により延伸配向させて得られる筒体に蓋を一体化したプラスチック缶であってもよい。

本発明による中空成形体は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤、核剤、上記以外の熱可塑性樹脂等を本発明の目的を損なわない範囲内で含有することができる。

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。なお、本発明で測定した主な特性の測定法を以下に示す。

(1) ポリエステル樹脂の固有粘度〔η〕：フェノール/テトラクロロエタン＝6/4（重量比）混合溶媒を用いて30℃で測定した。

(2) ポリアミド樹脂のη_{rel}：樹脂1gを96重量%硫酸100mlに溶解、25℃で測定した相対粘度。

(3) 透明度及びヘーズ：東洋精機社製ヘーズメーターSを使用し、JIS-K6714に準じ次式より算出した。

透明度＝ $T_2/T_1 \times 100(\%)$

$$\text{ヘーズ} = \frac{T_1 - T_2(T_2/T_1)}{T_2} \times 100(\%)$$

T_1 ：入射光量

T_2 ：全光線透過量

T_3 ：装置による散乱光量

T_4 ：装置とサンプルによる散乱光量

(4) 酸素透過量：米国MODERN CONTROLS社製酸素透過量測定器OX-TRAN100により、1000ccボトル1本当りの透過量として20℃で測定した。（cc/容器1本・24hr・atm）

(5) 引張特性：巾10mmのたんざく状試片を用いて東洋ボールドウイン社製テンシロンにより、チャック間50mm、引張速度50mm/minの条件下で、降伏強度、破断強伸度を測定した（23℃）。

実施例1～5および比較例

ポリエステル樹脂として〔η〕＝0.72のポリエチレンテレフタレート（PETと略称）を使用し、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂としてη_{rel}＝2.2のポリメタキシリレンアジバミド（SM樹脂と略称）を使用し、外径25mm、長さ130mm、肉厚4mmの有底バリソンを名機製作所製M-100型射出成形機で表-1に示す成形条件で成形した。

このバリソンを自転用駆動装置のついたバリソン嵌合部にバリソン開口端を嵌装し、遠赤外ヒ-

(4)

特公 平 4-54702

7

8

ターを有するオープン中で回転させながらバリソンの表面温度が110℃になるまで加熱した。このあとバリソンを吹込金型内に移送し延伸ロッドの移動速度22cm/秒、圧縮気体圧20kg/cm²の条件下*

*で吹込成形し、全長265mm、胴部の外径80mm、内容積1000mlのビールびん形状の中空容器を得た。これらの容器の性能を表-2に示す。

表

1

	実施例 1、2 比較例	実施例 3	実施例 4、5
シリンダー温度 (℃) (ホットバー側より)	250×285×285	250×285×285	250×285×285
射出圧力 (kg/cm ²) (ゲージ圧)	27	28	30
金型温度 (℃)	15	16	15
射出時間 (秒)	15	10	10
冷却時間 (秒)	12	10	17

実施例 6

実施例 1 に記載のPET100重量部に対しSM樹脂 3 重量部を用い、実施例 1 に記載の成形法に従い内容積1000mlのビールビン形状の中空成形体を*

*成形した。この中空成形体の引張降伏強度は1100 kg/cm²、透明度83%、ヘーズ15%、酸素透過量は0.38cc/本・24hr・atmであった。

表

2

	PET樹脂 重量部	SM樹脂 重量部	引張降伏強度 kg/cm ²	透明度 %	ヘーズ %	酸素透過量 cc/本・24hr・atm
実施例 1	95	5	1092	77	19	0.34
実施例 2	90	10	1108	70	28	0.25
実施例 3	80	20	1123	63	40	0.20
実施例 4	70	30	1109	56	47	0.17
実施例 5	50	50	1101	45	61	0.11
比較例	100	0	1106	90	3.8	0.55

本実施例により得られた容器は比較例に示す従来のポリエチレンテレフタレート容器に比べ実用的透明度を損なわず、力学的性質の何ら犠牲な

く、酸素ガス遮断性を著しく向上させたものであることがわかる。得られた容器は所望により更に耐水性耐擦過傷性コーティングを施してもよい。